

Dialog000310. LOG

indium, gallium or aluminium@ at specified temp.

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 7118098	A	19950509	JP 93287526	A	19931021	C30B-029/48	199527 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93287526 A 19931021

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing Notes	Application	Patent
JP 7118098	A		3			

Abstract (Basic): JP 7118098 A

Single crystal of ZnSe, grown by solid phase growth, is soaked in a mixed melt of Zn melt and In, Ga, or Al melt at 800-1000deg. C for several hrs. to several hundred hrs.. Mixing mol. ratio of Zn to In, In/Zn of 4-50% provides a resistivity of up to 10 ohms cm.

USE - The method produces a low-resistant single crystal of ZnSe substrate having a resistivity of up to 10 ohms cm from a single crystal of ZnSe having a resistivity of at least 10 to the part of 6 ohms cm.

ADVANTAGE - The low-resistant single crystal of ZnSe substrate accepts electric current flow. The result produces blue light emitting devices, including a blue laser diode, or a blue light emitting diode.

Dwg. 1/2

Title Terms: PRODUCE; LOW; RESISTANCE; SINGLE; CRYSTAL; SUBSTRATE; ZINC; SELENIDE; SOAK; ZINC; SELENIDE; SINGLE; CRYSTAL; MIX; MELT; ZINC; MELT; INDIUM; GALLIUM; ALUMINIUM; SPECIFIED; TEMPERATURE

Derwent Class: L03; U11; U12

International Patent Class (Main): C30B-029/48

International Patent Class (Additional): C30B-033/10; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

1/5/3

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008909693 **Image available**

WPI Acc No: 92-036962/199205

XRAM Acc No: C92-016323

XRPX Acc No: N92-028184

P-type semiconductor crystal layer formation on substrate - by growing gp-II-IV semiconductor crystal and lithium-doped crystal layers on substrate, then heating NoAbstract Dwg 1/9

Patent Assignee: TOSHIBA KK (TOKE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
JP 3283578	A	19911213	JP 9083543	A	19900330		199205 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9083543 A 19900330

Title Terms: P-TYPE; SEMICONDUCTOR; CRYSTAL; LAYER; FORMATION; SUBSTRATE; GROW; GROUP-II; IV; SEMICONDUCTOR; CRYSTAL; LITHIUM; DOPE; CRYSTAL; LAYER; SUBSTRATE; HEAT; NOABSTRACT

Derwent Class: L03; U11; U12

International Patent Class (Main): H01L-021/20

International Patent Class (Additional): H01L-031/10; H01L-033/00

File Segment: CPI; EPI

1/5/4

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

008263881 **Image available**

WPI Acc No: 90-150882/199020

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-283578

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)12月13日

H 01 L 33/00
21/203
21/363
21/365
31/10

D 8934-4M
M 7630-4M
7630-4M
7739-4M

7522-4M H 01 L 31/10

A

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 半導体結晶の製造方法

⑯ 特 願 平2-83543

⑰ 出 願 平2(1990)3月30日

⑱ 発 明 者 鎌 田 敦 之 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑲ 発 明 者 茂 木 直 人 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1 株式会社東芝総合研究
所内

⑳ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

㉑ 代 理 人 弁 理 士 大 胡 典 夫

明 細 書

1. 発明の名称

半導体結晶の製造方法

2. 特許請求の範囲

半導体基板上に形成されたⅡ-VI族半導体の第1の結晶層に、これとは別に不純物としてLiが添加されてなる第2の結晶層を接触させて加熱し、前記第1の結晶層中にLiを拡散させてp型結晶を得ることを特徴とする半導体結晶の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は半導体結晶の製造方法に係り、特に、有機金属気相成長法(MOCVD法)や分子線エピタキシ法(MBE法)等による高キャリア濃度のp型Ⅱ-VI族化合物半導体結晶の製造方法に関する。

(従来の技術)

Ⅱ-VI族化合物を用いた半導体素子の中で、硫化亜鉛、セレン化亜鉛及びその今称であるセレン化碲化亜鉛を材料にしたものは、青色発光素子

として有望視され、従来より各所で研究されている。さらに、カドミウム、水銀及びテルルからなる混晶は長波長の発光素子として開発が盛んになっている。ところが、これらⅡ-VI族材料ではp型の電気伝導を思い通りに制御することが非常に難しかった。近年MOCVD法やMBE法等の結晶成長法の発展により、n型電気伝導は比較的容易に制御できるようになってきたものの、p型電気伝導を制御することは未だに難しい状況である。

MOCVD法やMBE法などの結晶成長法を用いて、高キャリア濃度のp型Ⅱ-VI族化合物半導体層を得る目的で、結晶成長中にLi原子のようなI族原子を不純物原子として高濃度に添加した場合、ある濃度以上に添加すると、成長層のp型キャリア濃度はむしろ低下し、高抵抗もしくは場合によっては伝導型がn型になることさえあることや、ある層に選択的に添加したにもかかわらず、添加してない層にも著しく高濃度のLi原子が拡散することなどが見出された。一箇の正に帯電したLi原子のイオン半径は十分小さく、容易に結晶格子の格

子間サイトに取り込まれること、また、このように格子間に取り込まれた原子はn型不純物になること、格子間原子の拡散は一般的に非常に早いことなどは良く知られている。発明者らが直面した上記の事実、II-VI族化合物半導体に対するLi原子のようなI族原子の結晶成長時における結晶中への取り込まれはみかけ上高くても、p型不純物として働く置換型原子として取り込まれる量は小さく、格子点を置換できずに格子間に入り込む原子が多いことを示している。

結晶成長の動的過程に遡ると、結晶成長は、一旦結晶表面に付着した原子が下地の原子と結合を形成し固体として取り込まれていく過程を経て進行すると考えられる。表面に付着したLi原子が格子点置換型不純物原子としてII-VI族化合物半導体結晶中に取り込まれていくには、同じように表面に付着しているII族原子に競合して取り込まれていく必要がある。Li原子の原子価は1価と小さいため結合は弱く、II族原子が表面吸着原子として存在しているもとでは、II族原子と競合して取

り込まれる割合は圧倒的に小さいと考えられる。Li原子が格子点置換型不純物原子として取り込まれるのはII族空孔が生成しやすい条件、すなわち、表面に吸着して原子のうちVI族原子の割合が圧倒的に多く表面吸着II族原子の量が少なく、表面吸着Li原子がII族原子と競合する必要がない場合であると考えられる。言い換えれば、格子点置換型Li原子は、II族空孔にLi原子が入り込むことによって生成すると見ることも出来る。結晶成長時において、格子点を置換し得ず表面に付着したLi原子は格子間原子として取り込まざるを得なくなる。

以上の考察から、Li添加の結晶成長により、高キャリア濃度のp型II-VI族化合物半導体層を得るには、結晶成長におけるVI族原料とII族原料の原料供給比、いわゆる、VI/II比が1より遙かに大きい条件で行えば、高キャリア濃度のp型層は得られる筈であるが、一方で、あまり大きなVI/II比の条件下で結晶成長を行うと、表面モフォロジーを悪化させる問題を生じるため、実用上結晶成長中のVI/II比は1を中心としたある値の範囲

に制限される。このような事情が存在するため、これまで結晶成長中にLiを不純物原子として添加する方法では高キャリア濃度のp型導電層を得られなかった。

発明者らは結晶成長中のLi原子の添加によって十分高キャリア濃度のp型導電層を得る事が難しいため、不純物拡散法の適用を試みた。アンプル封止拡散法はIII-V族化合物半導体やIV族半導体のp型不純物添加法として実績のある方法である。この方法を用いII-VI族化合物半導体中へのLiの拡散を種々試みたが、いくつかの問題の発生のために、やはり高キャリア濃度のp型導電層を得るに至らなかった。例えば、 Li_2Se を固体拡散源とし、GaAs基板結晶上に数 μm エピタキシャル成長したZnSe薄膜と共に真空吸引したアンプルに封止し、高温下で拡散を試みたが、350℃では高々 $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ 程度のLi濃度しか拡散せず、それ以上の温度ではLi濃度は上昇するものの、ZnSe結晶表面が粗面へと劣化すると共に、GaAs基板結晶とZnSe成長層界面に著しい量のLi原子が堆積する現

象が現れるようになること、ZnSe層には $1 \times 10^{14} \text{cm}^{-3}$ と十分高濃度にLi原子が添加されているにもかかわらず、高抵抗もしくはn型導電層になること、発光スペクトルを測定すると高温熱処理に伴って石英アンプルに含まれていた何等かの不純物がZnSe結晶中に拡散し生じたと思われる、深い不純物準位が関係したところのバンド間遷移より長波長の発光が顕著に見出されるようになることなどである。

上記の比較的高温の拡散で見出だされたZnSe結晶表面の劣化は、ZnSeの解離平衡蒸気圧が比較的高いものであるために、ZnやSe原子が結晶表面より蒸発するために生じたものである。この対策として、アンプル中に固体Seを別途添加し、Se原子の結晶表面からの蒸発を抑えるとともに、Zn空孔が生成しやすいSe過剰雰囲気の下で拡散を試みたが、ZnSeの結晶表面の劣化・変質の問題は軽減されたものの、高キャリア濃度のp型層を得るまでには至らなかった。

また、カドミウム、水銀及びテルルからなる受

光素子では、p型結晶をII族の空格子を生じさせることにより得ているため、素子作製過程において結晶品質の劣化が生じるなどの問題が生じる。さらに、pn接合を形成する際にはイオンインプランテーションを用いるため結晶のダメージを回復することが非常に難しい。これらの要因の相乗効果により作製された素子の信頼性は非常に不満足なものである。

(発明が解決しようとする課題)

種々のII-VI族化合物半導体デバイスにとって、高キャリア濃度のp型導電層の実現は必須の要件となる。例えば、ZnSeはpn接合型青色発光ダイオードに適したバンド構造を有する材料であるが、十分に高キャリア濃度のp型層が従来の方法では実現できなかったこと、高キャリア濃度のp型層を得ようとするとき深い不純物単位が関係した長波長帯の発光が顕著となり、青色発光が得にくくなるなどの問題が発生するので青色発光ダイオードとして用いることができなかった。

また、カドミウム、水銀及びテルルからなる受

光素子においては、不純物添加による制御性の良いp型結晶を形成することが難しくかった。

本発明は従来技術では達成しえなかった、高キャリア濃度のII-VI族化合物半導体p型導電層を実現する手段を提供し、もって良好な特性を有するII-VI族化合物半導体デバイスを実用化することを目的としたものである。

(発明の構成)

(課題を解決するための手段)

本発明に係る半導体結晶の製造方法は、半導体基板上に形成されたII-VI族半導体の第1の結晶層に、これとは別に不純物としてLiが添加されてなる第2の結晶層を接触させて加熱し、前記第1の結晶層中にLiを拡散させてp型結晶を得ることを特徴とする。

(作用)

従来技術についての詳細な検討から、Li原子ごときI族原子を添加して高キャリア濃度のp型層を得る上の技術的課題の一つは、いかに格子間原子の発生を抑えてII族格子点に大量にLi原子を

置換させるかが重要であることが明らかになった。

本発明の方法は不純物拡散法の一つであるが、従来の技術では得難かった上記課題を解決し、Li原子ごときI族原子の添加によって高キャリア濃度のp型層を実現し得たばかりでなく、拡散の熱処理過程による結晶表面の劣化・変質の問題、深い不純物単位の発生の問題もなく、また、拡散深さ、p型キャリア濃度の制御性にもすぐれた方法である。

本発明と従来の方法との違いを詳細に比較検討するならば、本発明において本質的に重要な要素は、被拡散II-VI族化合物半導体とほぼ同一組成を有するII-VI族化合物半導体中に拡散原子であるI族原子が含まれている固体を拡散源として用いている点と、被拡散II-VI族化合物半導体とI族原子を含む拡散源であるII-VI族化合物半導体とが、逆接した固体として形成されたものではないが、アンブル封止拡散の一般的手法として用いられる場合のように、空間的に隔れて置かれたものではない点にある。すなわち、本発明において

は、本発明のように被拡散結晶表面と、拡散源結晶表面とを接触させた場合に両結晶表面間に形成されるところの狭い間隙の存在が重要な役割をはたしていると結論される。

発明者らは、被拡散結晶表面と拡散源結晶表面とが間隙無く、すなわち、固体として連続している場合の例として、GaAs基板結晶上にLi原子を $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 以上高濃度に添加したZnSe層数 μm 成長し、この層上にI族原子を添加していないZnSe層を数 μm 成長し、この結晶を熱処理しLi原子の拡散を試みた。この場合、もともとLiが添加されていなかった層には 10^{11} cm^{-2} 程度Liが拡散していたが、p型キャリア濃度は 10^{11} cm^{-2} の評価可能限界以下程度にすぎないことと、ZnSe層とGaAs層界面には 10^{11} cm^{-2} を超すLi原子が異常に堆積しているのが見出された。これは、この実験においては大部分の拡散したLi原子は格子間にあるにすぎない事を意味していると考えられる。事実、Liの拡散によってII-VI族化合物半導体が高濃度のp型導電層になるためには、Li原子と同時にII族空孔

が拡散してくることが必要であると仮定すれば、この実験結果と本発明の場合との違いは明確に理解できるものとなる。すなわち、この実験の場合には、被拡散層は拡散源層に連続しているために、この層にⅡ族空孔が拡散するとすれば、それは拡散源層からくる必要がある。本発明の場合には被拡散層は間隙に接しており、この隙間から容易にⅡ族空孔が結晶中に供給される。

被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体表面が気相に接している点で、本発明の方法と従来のアンブル封止拡散法と類似であるが、従来のアンブル封止拡散法では高キャリア濃度のp型層は得られなかった。アンブル封止拡散法で用いたような Li_2Se のような拡散源は、容易に分解しやすい化合物であり、被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体表面に蒸気圧の低いLiメルトとなって付着する。被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体表面は気相にさらされている意味においてⅡ族空孔は容易に導入されるはずであるが、それ以上に表面吸着Li原子の濃度が高いために、Li原子は格子間原子として結晶中に拡散していくた

めと考えられる。本発明の場合、Li原子は被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体とほぼ同一組成の結晶中に添加されている。したがって、被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体中のLi原子はゆっくりと拡散してくるものであるために、Li原子濃度が Li_2Se を用いたアンブル封止の場合のように被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体表面に吸着するようなことはない。このために、本発明の場合には、Ⅱ族空孔を形成しながらLi原子が拡散することが可能となる。

アンブル封止拡散法の場合にも、拡散源として被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体とほぼ組成が同一であるⅡ-Ⅵ族化合物半導体に添加したⅠ族原子を用いることは考えられるが、これは多量の拡散源を必要とする点で現実的でない。また、蒸気圧の高い構成元素からなるⅡ-Ⅵ族化合物半導体の場合、アンブル封止拡散法の場合のように結晶表面が大きな空間を有する気相にさらされる場合には、表面の劣化・変化が無視できない。本発明の方法は被拡散結晶と拡散源結晶間の間隙を十分狭くできるため、構成原子が蒸発してもその量は小さく、

結晶表面の変質はほとんど無視できる。

この気相雰囲気での高温熱処理による表面変質は、被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体が混晶の場合特に問題となる。すなわち、例えば、Ⅵ族原子がSとSeからなる $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ のような混晶の場合、固相に平衡な気相のⅥ族原子の組成は固相と異なるという熱力学的問題のために、気相が固相原子の蒸発だけによって形成されるものであるにしても、気相にさらされただけで表面近くの結晶の組成は変化する。組成の変化は単なる組成の変化に止まらず、格子定数の変化をもたらすため、基板結晶との格子不整合を生じ、結晶中に多大な欠陥を発生する。気相への固相原子の蒸発がほとんど無視できる本発明の方法は、混晶結晶の場合に特に顕著な表面変質防止効果があった。この場合、被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体と拡散源Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体との組成は必ずしも同一である必要はなく、Ⅱ族またはⅥ族原子が2種の混晶の場合、気相と固相のⅥ族原子組成差が0.1以下であれば実用上十分表面変質防止効果があった。

Ⅰ族原子を添加した拡散源Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体結晶として、異種基板結晶上に薄膜成長したものをを用いるのは、拡散源Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体結晶の組成を被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体結晶の組成に合わせることとをただ容易にするのみならず、Ⅰ族原子濃度、拡散深さなどの拡散の制御性を向上させる点でさらに顕著な効果があった。このように異種基板結晶上に薄膜成長した被拡散Ⅱ-Ⅵ族化合物半導体結晶を拡散源に用いた場合、拡散すべきLi原子の量はⅠ族原子を添加した薄膜厚みによっても制限される。過剰なⅠ族原子の添加は格子間原子を発生させるため好ましくなく、温度や時間などの拡散条件のほかに、Ⅰ族原子添加薄膜厚みを任意に設定することによって、過剰なⅠ族原子の拡散を防止できるようになった。Ⅲ-Ⅴ族半導体やⅣ族半導体を基板結晶として拡散源のⅡ-Ⅵ族化合物半導体結晶を成長したものをを用いると、Ⅲ-Ⅴ族半導体やⅣ族半導体のⅠ族原子の拡散はⅡ-Ⅵ族半導体に比べて小さいため、薄膜中のⅠ族原子が基板結晶側に拡散するのを無視で

を、拡散の制御に有効であった。

本発明の方法を用いることにより、I族原子が格子間原子としてではなく、格子点置換型原子として結晶結晶中に制御性良く取り込ませることが可能となり、これまでの結晶成長中の不純物添加法や不純物拡散法では、容易に達成できなかったキャリア濃度が 10^{17}cm^{-3} といった高濃度のp型II-VI族化合物半導体結晶が制作できるようになった。また、GaAs基板結晶上にエピタキシャル成長したZnSe結晶に結晶成長中の不純物添加法や不純物拡散法でLi原子を添加した場合に見出されたGaAs基板とZnSe結晶の界面の高濃度のLi原子の堆積も大幅に低減された。さらに、本発明は上記第1の結晶と、Liが添加された第2の結晶が、いずれもCd、Hg、Teの少なくとも一つを含むものについても適用されて奏効した。

(実施例)

以下に本発明の実施例につき図面を参照して説明する。

第1図(a)、(b)は一実施例としてn型GaAs基板

施して作製した。

なお、第2図に示した11、12、13は第1図(a)におけるn型GaAs基板1、n型ZnSe層2、不純物を添加しないZnSe層3に天々対応する。強度比較結果は第3図に示したごとく、本発明によるダイオードにおいて強度が強い上に高電流領域まで強度の飽和が見られない。この違いを調べるためダイオード中のLi濃度分布を深さ方向にわたり測定した結果を第4図に示す。アンプル中で拡散したものはpn接合界面において濃度変化が緩やかであると共にLiがGaAs基板近傍に高濃度集積していることが判った。これに対して本発明ではpn接合界面で急峻にLi濃度が変化しn層中へのLi拡散は少ない。これは従来方法によると拡散の際に新たな欠陥が発生し、その欠陥を通してLiが拡散しやすくなっているからである。この現象はZnSSeを用いた場合にいっそう明確化する。

第5図に $\text{ZnS}_{1-x}\text{Se}_x$ を用い先の実施例と同様の比較を行なった場合のLi濃度分布を示す。Li添加層は被拡散層とほぼ同じS組成である。本発明の

上に形成したZnSeのpn接合発光素子の製造方法を示した図である。n型GaAs基板1を用いてMOCVD法によりBrを添加した低抵抗n型ZnSe層2を成長させ、続いて不純物を添加しないZnSe層3を成長させる。一方、あらかじめGaAs基板上にMOCVD法によりLiを添加したZnSe層4を成長させておく。そして、前記不純物を添加しないZnSe層3と、Liを添加したZnSe層4とを接触させて水素雰囲気下で500℃10min.の熱処理を行ったところ、不純物を添加していないZnSe層3にLiが拡散してp型ZnSe層3aとなりBr添加n型層との間にpn接合が形成された。このp型層の表面にはp側電極としてAu膜5、n側電極はAu-Ge膜6を夫々設けてダイオードを形成し両電極間に電流を通じたところ良好なI-V特性が得られ、順方向電圧印加により明るい青色発光が観測された。本実施例による発光強度を従来例によるダイオードの発光強度と比較した。従来実施例のダイオードは第2図に示したような積層構造の結晶を石英製アンプルに Li_2Se と共に真空封入し500℃で10min.の熱処理を

場合にはLiはpn接合面で急峻な変化をしているのに対して、比較例ではZnSeの場合よりむしろLiの拡散層が多く見える。これは、比較例ではZn、S、Se原子が結晶から解離していく上に、S、Seの解離圧力の違いにより格子欠陥がさらに入りやすくなり、Liの拡散が加速されていくためと考えられる。拡散後の結晶をX線二結晶法により測定すると本発明の場合には、半値幅が拡散の前後で変化しないのに対して比較例ではS組成が変化すると共に、半値幅が増大している。これらの現象は本実験のような面接触による拡散の場合、拡散過程が固相/固相拡散に非常に近いものになり、母体結晶からの原子解離を抑えつつ拡散を進行させることができるためと考えている。

また、面接触拡散の場合には気相/固相拡散過程とは異なり一温度のみの制御で拡散濃度を拡散温度一定のまま拡散源となる結晶中のLi濃度を変える事により制御することが可能である。第6図にZnSSeの場合に拡散源のLi濃度と拡散後の被拡散層のLi濃度の関係を示す。これには拡散源のLi

濃度に応じてLi拡散量が変化していることが示されている。

以上の実施例における拡散源となる添加結晶として半導体基板上に成長させたZnSe、またはZnSSeを用いているが、バルク結晶にLiを添加したものを拡散源として用いることも可能である。しかし、Liの拡散深さを制御してさらに濃度を制御する上でバルク成長させた結晶を用いるよりも、エピタキシャル成長させた結晶層を拡散源とするほうが望ましい。それは以下のような理由による。

バルク成長させた結晶は熱平衡下で成長させるため、Li濃度は成長時の熱平衡条件下での結晶中へのLiの固溶限界により制限される。このためバルク結晶を拡散源とした場合には、被拡散層中のLi濃度もバルク中のLi濃度による制限を受けるため高濃度添加が難しい。一方、MOCVD、MBEさらにALEといった熱平衡条件からずれたエピタキシャル成長法では成長層へのLiの取り込まれ形が非熱平衡的に進行するため、Li供給量の増減により 10^{16}cm^{-3} 程度から 10^{19}cm^{-3} 以上の広い範囲で制御

できる。したがって、この成長層を拡散源とした場合には被拡散層表面のLi濃度を広い範囲で制御できることになり、被拡散層中のLi濃度を高くできると共に拡散プロファイルも徐々に変化させることが可能である。Liドープ成長層の厚さを変えることにより拡散していくLiの全量を制御することも可能である。

次に、第7図に拡散源のLi濃度と拡散時間により被拡散層中のLiプロファイルを変化させた概略を示す。図中のa, b, cにおける拡散源のLi濃度と拡散時間はそれぞれ $[\text{Li}]_a$, $[\text{Li}]_b$, $[\text{Li}]_c$ および t_a , t_b , t_c であり、 $[\text{Li}]_a > [\text{Li}]_b > [\text{Li}]_c$, $t_a < t_b < t_c$ の関係にある。

本発明の応用例を以下に示す。第8図(a)に示すように、被拡散層23の一部分を SiO_2 のようなパッシベーション膜25で覆い、その状態のまま第8図(b)に示すようにLi添加層20と接触させて拡散を行う。その結果、第8図(c)に示すように表面に部分的にp型膜34を形成することができる。この拡散領域をアレイ状にすれば各p型層表面にAu

電極を被着させることにより青色のダイオードアレイを作製することができる。なお、図中21, 22はn型層、23はアンドープ層、20はp型層である。

また、近年赤外波長領域の受光素子として注目されているCd, HgおよびTeからなる混晶では、n型結晶基板表面上に選択拡散することによりフォトダイオードアレイを形成することができる。

本発明は上記実施例に限られるものではなく、種々変形して実施可能である。例えば、半導体基板はGaAsに限らず、他のIII-V化合物結晶および混晶さらにZnSe基板等のII-VI化合物でも同様の効果が見られる。特に基板に格子整合している成長層を用いた場合にはLiの異常な拡散もなく制御性に優れている。

次に第9図にn型層への選択拡散により表面型pn接合の形成例を示し、(a)は上面図、(b)は断面図である。図中、31はn型CMT(Cd/Hg/Te)層、32はp型CMT層を矢々示し、p型CMT層32の形成に本発明の方法が用いられるものを例示している。

〔発明の効果〕

本発明によりアクセプター不純物の濃度制御が容易になり明るいpn接合発光素子が得られるようになった。

4. 図面の簡単な説明

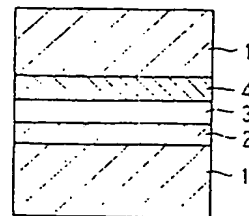
第1図(a), (b)は本発明の一実施例を説明するための製造方法を示す断面図、第2図は本発明との比較例を説明するための断面図、第3図は本発明の実施例と比較例における電流-発光強度特性を示す線図、第4図および第5図は本発明の実施例と比較例における結晶中のLi濃度をSIMS分析値の深さ方向分布で示す線図、第6図は本発明によるZnSSeの実施例と比較例について拡散種結晶中のLi濃度と被拡散結晶中のLi濃度の関係を示す線図、第7図は拡散源のLi濃度-拡散時間と伴なう膜厚との関係を被拡散層中のLiプロファイルの変化とともに示す線図、第8図(a)~(c)は選択拡散によるpn接合形成工程を示すいずれも断面図、第9図はn型層への選択拡散により表面型pn接合の形成例を示す(a)は上面図、(b)は断面図である。

1, 11, 21... n型GaAs基板、

- 2, 12, 22... 低抵抗 n 型 ZnSe 層、
 3, 13, 23... ZnSe 層 (アンドープ)、
 4, 14, 24... ZnSe 層 (Li 添加)、
 31... n 型 CMT 層、
 32... p 型 CMT 層、

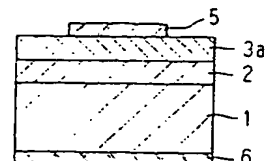
代理人 井理士 大 胡 典 夫

(a)



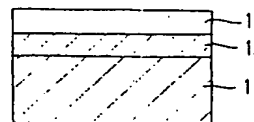
1: n 型 GaAs 基板 2: 低抵抗 n 型 ZnSe 層
 3: ZnSe 層 4: ZnSe 層 (Li 添加)

(b)



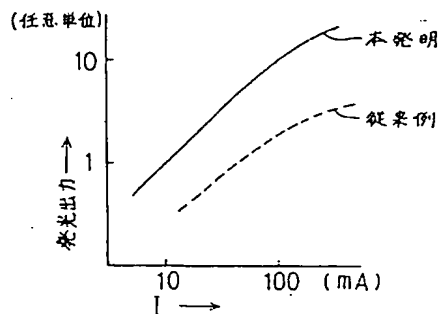
3a: p 型 ZnSe 層 5: Au 膜
 6: Au-Ge 膜

第 1 図

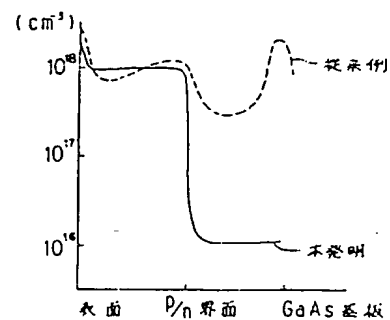


11: n 型 GaAs 基板 12: 低抵抗 n 型 ZnSe 層
 13: ZnSe 層

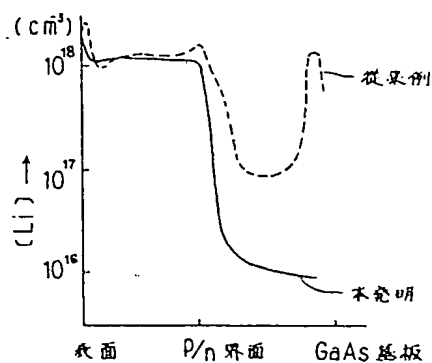
第 2 図



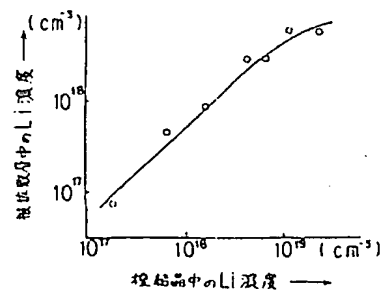
第 3 図



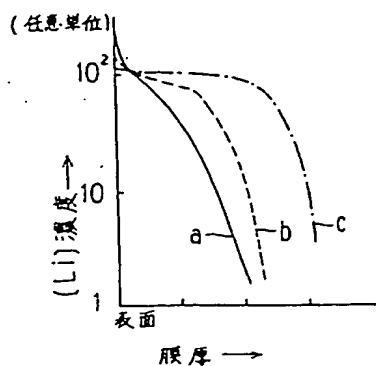
第 5 図



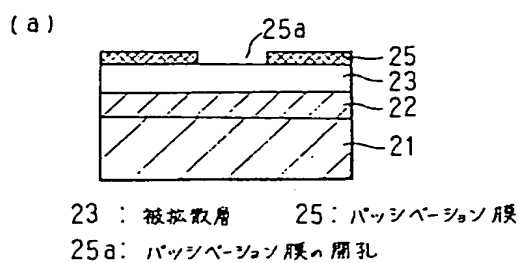
第 4 図



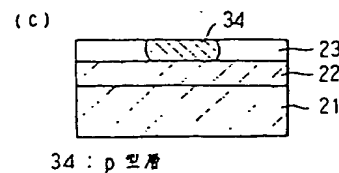
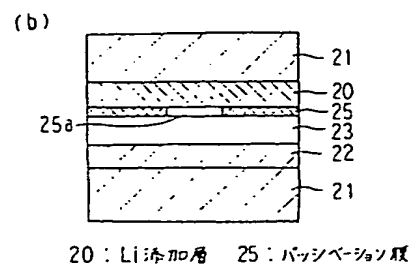
第 6 図



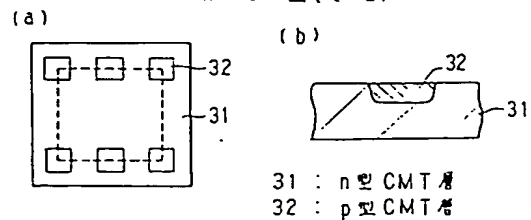
第 7 図



第 8 図 (その1)



第 8 図 (その2)



第 9 図